

2. *Stepanov N. P., Grabov V. M.* Opticheskie efekty, obuslovlennyye sovpadeniem energii plazmennyyh kolebaniy i mezhonnogo perehoda v legirovannyh aktseptornoj primes'yu kristallah vismuta // Optika i spektroskopiya. 2002. T. 92. № 5. S. 794–798.

3. *Groth R., Schnabel P.* Bestimmung der anisotropie der effektiven masse in n-Bi₂Te₃ durch reflexionsmessungen im ultraroten // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1964. №25. P. 1261–1267.

4. *Sehr R., Testardi L. R.* // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 9. P. 2754–2756.

Н. П. Степанов, В. Ю. Наливкин, В. А. Комаров

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi₂Te₃-Sb₂Te₃

В работе приведены результаты исследования магнитной восприимчивости в диапазоне температур от 5 до 400 К, которые проводились в магнитных полях до 30 кЭ на сквид-магнетометре Джозефсона при двух ориентациях вектора напряженности магнитного поля. Относительная погрешность измерений не превышает 2%.

Ключевые слова: магнитная восприимчивость, твердый раствор, анизотропия.

N. Stepanov, V. Nalivkin, V. Komarov

MAGNETIC PROPERTIES OF THERMOELECTRIC MATERIALS OF THE ALLOY Bi₂Te₃-Sb₂Te₃

This paper presents a study of the magnetic susceptibility of solid solutions based on bismuth telluride and antimony in the temperature range from 5 to 400 K, performed on a superconducting Josephson quantum interference in magnetic fields up to 30 kOe. The relative error is less than 2%.

Keywords: magnetic susceptibility, solid solution, anisotropy.

Физико-химические и термоэлектрические свойства твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ исследованы достаточно подробно благодаря большой практической значимости этих материалов для термоэлектрического приборостроения [1]. При выращивании без специального легирования кристаллы указанных материалов, как правило, имеют р-тип проводимости вследствие характерной дефектности структуры. Вследствие трудности выращивания кристаллов твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ с контролируемой концентрацией носителей заряда, электронов и дырок, их энергетический спектр к настоящему времени оказывается исследованным недостаточно. Для получения дополнительной надежной информации об энергетическом спектре носителей заряда в кристаллах твердых растворов Bi₂Te₃-Sb₂Te₃ в настоящее время выполняются исследования эффектов, параметры которых, такие как магнитная восприимчивость и плазменные частоты, не зависят или слабо зависят от времени релаксации носителей заряда. В этом отношении представляет интерес уменьшение плазменных частот в кристаллах Bi₂Te₃ при повышении температуры и увеличении общей концентрации носителей заряда [5]. Целью настоящей работы явилось исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости χ и её анизотропии в твердых растворах Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, содержащих до 50 молярных процентов Sb₂Te₃.

Исследовались монокристаллы твердых растворов системы Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, содержащие 10, 25, 50 мол. % Sb₂Te₃, выращенные методом Чохральского в Институте металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. В качестве исходных материалов использова-

лись Te, Sb, Bi, содержащие 99.9999 массовых % основного вещества. Химический состав выращенных монокристаллов определялся методом атомно-адсорбционной спектроскопии. Качество монокристаллов контролировалось методом рентгеновской дифракционной томографии.

Кристаллы типа Bi_2Te_3 обладают ромбоэдрической структурой с пространственной группой D_{3d}^5 ($R3m$), и их строение можно представить в виде набора слоев, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка C_3 . Возможен скол кристалла вдоль указанных слоёв, т. е. по плоскости спайности, перпендикулярной C_3 . Исследованные монокристаллы имели толщину 15–20 мм, хорошо выраженные плоскости спайности и массу 200–300 г. Образцы для магнитных измерений вырезались из слитка при помощи электроискровой резки и затем очищались травлением. Характерные размеры образцов для магнитных измерений: $2 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$.

Зависимости $\chi(T)$ исследованных кристаллов $(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x)\text{Te}_3$, $x = 0.2$ — образец № 1, $x = 0.5$ — образец № 2 и $x = 1$ — образец № 3, приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что все исследованные образцы в температурном интервале от 5 до 400 К обладают диамагнитным откликом, наблюдается анизотропия, заключающаяся в различии компонентов магнитной восприимчивости при направлении вектора магнитной индукции внешнего поля перпендикулярно и параллельно оси наивысшей симметрии C_3 , и изменение вида кривых $\chi(T)$ при увеличении количества Sb_2Te_3 в составе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

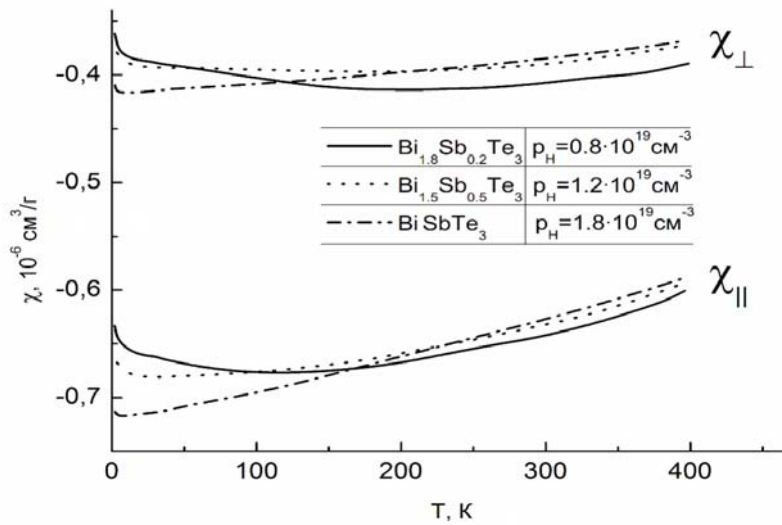


Рис. 1. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$

Для сравнения с полученными в данной работе результатами (рис. 1) приведем результаты измерения магнитной восприимчивости монокристаллов Bi_2Te_3 в широком интервале температур [9] (рис. 2).

Полная магнитная восприимчивость χ кристаллов может быть представлена как сумма вкладов ионных остовов χ^G , заполненных состояний валентной зоны χ^{CG} , дефектов кристаллической решетки χ^d , свободных носителей заряда χ^{eh} в следующем виде [10]:

$$\chi = \chi^G + \chi^{CG} + \chi^d + \chi^{eh}. \quad (1)$$

Вклад носителей заряда $\chi^{eh} = \chi^P + \chi^{LP}$ состоит из парамагнитного вклада Паули χ^P и диамагнитного вклада Ландау-Пайерлса χ^{LP} [10].

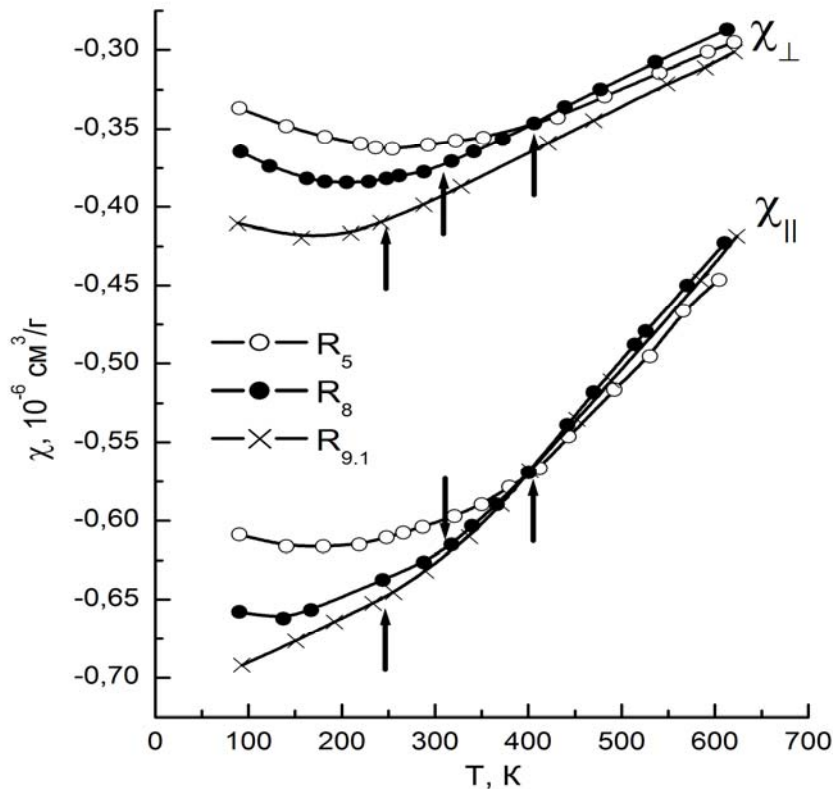


Рис. 2. Температурные зависимости магнитной восприимчивости кристаллов Bi_2Te_3 , отличающиеся типом и концентрацией свободных носителей заряда [9]. Коэффициенты Холла $R_5 = 0.2 \text{ см}^3/\text{Кл}$, $R_8 = 0.9 \text{ см}^3/\text{Кл}$, $R_{9,1} = -1.7 \text{ см}^3/\text{Кл}$

Обычно вклад ионов χ^G и дефектов решетки χ^d мал и практически изотропен. В оценочном приближении ими можно пренебречь. Диамагнитный вклад заполненных состояний валентной зоны является определяющим даже в диэлектриках, например, в кристаллах алмаза [4]. Тем более, как следует из рис. 1, 2, он является наибольшим из вкладов (1), определяющим диамагнитный характер полного отклика на внешнее магнитное поле и сильно анизотропным, что отражает анизотропию энергетического спектра валентной зоны [10].

Из результатов исследований температурного поведения термоэдс, электропроводности, а также коэффициентов Холла и Нернста — Эттингсгаузена [2; 3] следует, что в области температур от 250 К до 350 К в твердых растворах, содержащих до 50% Sb_2Te_3 , наблюдается переход от примесной к собственной проводимости. В области более высоких температур, как следует из рис. 1, 2, при повышении температуры магнитная восприимчивость, оставаясь диамагнитной, уменьшается по абсолютной величине. Так как при этом концентрация носителей заряда возрастает, это указывает на парамагнитный вклад носителей заряда в полную магнитную восприимчивость, т. е. на преобладание парамагнитного вклада Паули по сравнению с диамагнитным вкладом Ландау — Пайерлса, как это обычно имеет место для узкозонных полупроводников [7; 10]. Из рис. 2, особенно из данных в области минимума магнитной восприимчивости, также следует, что диамагнетизм тем больше, чем меньше концентрация носителей заряда, дырок, или чем больше коэффициент Холла, что подтверждает сделанный ранее вывод о парамагнитном вкладе свободных носителей заряда в магнитную восприимчивость кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Sb}_2\text{Te}_3$ [6].

Тот факт, что в широкой области температур, при существенном изменении концентрации носителей заряда, восприимчивость остается диамагнитной (рис. 1, 2), свидетельствует о большом анизотропном диамагнитном вкладе полностью заполненных электронных состояний валентной зоны кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Этот вклад приблизительно можно оценить по значениям магнитной восприимчивости в минимумах на рис. 1, 2 примерно как $\chi_{\perp}^{\text{CG}} = -0,45 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{Г}$ и $\chi_{\parallel}^{\text{CG}} = -0,70 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{Г}$.

Важно отметить, что в кристаллах Bi_2Te_3 увеличение диамагнитной восприимчивости при повышении температуры (рис. 1) происходит в интервале температур, в котором наблюдается уменьшение плазменных частот [5]. На основании зонной модели, принятой в работе [8] для кристаллов типа Bi_2Te_3 , наблюдаемая температурная зависимость магнитной восприимчивости и плазменной частоты может быть обусловлена уменьшением концентрации носителей заряда, характеризующихся малой эффективной массой, при увеличении общей концентрации носителей заряда с повышением температуры.

Этот вывод подтверждается численным моделированием концентрации носителей заряда. Параметры зонной структуры теллурида висмута, использованные в модели, следующие: энергетический зазор между зонами легких носителей ($0,2\text{-}1,5 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$), зона тяжелых дырок лежит ниже зоны легких дырок на ($0,03\text{-}1,5 \cdot 10^{-5} \text{ эВ}$), зона тяжелых электронов лежит выше дна зоны легких электронов на $0,080 \text{ эВ}$. Отношение эффективных масс легких и тяжелых носителей заряда взято равным 10. Начальная концентрация дырок, обусловленная автолегированием, варьировалась в интервале ($10^{24}\text{-}10^{26}$) $1/\text{м}^3$. Результаты расчетов температурной зависимости концентрации носителей заряда приведены на рис. 3.

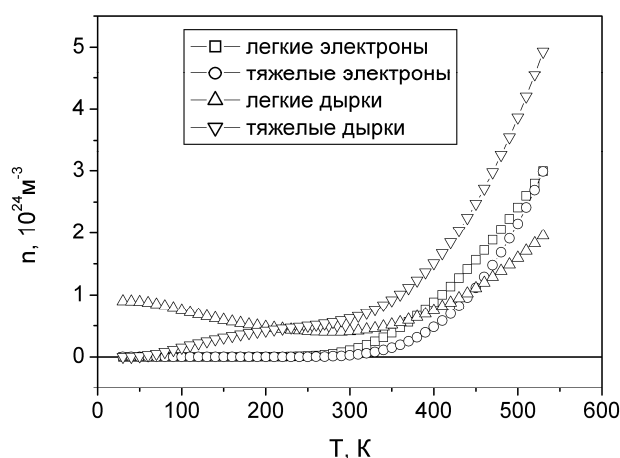


Рис.3 Температурная зависимость концентрации свободных носителей заряда согласно предложенной модели

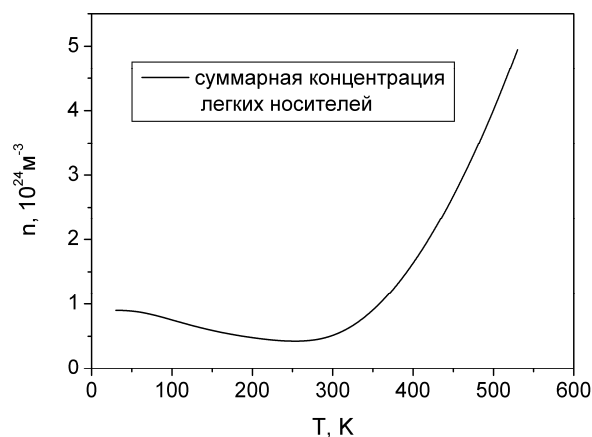


Рис.4 Температурная зависимость суммарной концентрации свободных легких носителей заряда согласно предложенной модели

На рис. 4 приведена зависимость от температуры суммарной концентрации легких носителей заряда. Как следует из рис. 4, концентрация легких носителей заряда уменьшается в области температур $50\text{-}250 \text{ К}$, что соответствует уменьшению плазменных частот и уменьшению парамагнитного вклада носителей заряда, приводящему к увеличению диамагнитного вклада в этом интервале температур.

Выводы

Использование модели зонной структуры [8] и закона дисперсии в квадратичном приближении при существенном различии значений эффективных масс легких и тяжелых носителей заряда обеспечивает согласованное описание величины и температурной зави-

симости коэффициентов переноса, концентрации носителей заряда, спектров плазменного отражения и магнитной восприимчивости твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$.

Заполненные электронные состояния валентной зоны вносят большой анизотропный диамагнитный вклад в полную магнитную восприимчивость кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, величину которого можно оценить как $\chi_{\perp}^{\text{CG}} = -0,45 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$ и $\chi_{\parallel}^{\text{CG}} = -0,70 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$.

Вклад свободных носителей заряда в магнитную восприимчивость в целом является парамагнитным, что указывает на преобладание парамагнитного вклада Паули над диамагнитным вкладом Ланда — Пайерлса, как это следует из теории свободных электронов и подтверждается опытом и теорией для большинства узкозонных полупроводников. Преобладающий вклад в изменение магнитной восприимчивости, как и в плазменные частоты, вносят носители заряда с малой эффективной массой. Для принятой модели зонной структуры при повышении температуры в некотором интервале возможно уменьшение концентрации легких носителей заряда при возрастании общей концентрации носителей заряда, что приводит к уменьшению плазменных частот и к уменьшению парамагнитного вклада носителей заряда, приводящему к увеличению диамагнитного вклада в этом интервале температур.

Смещение минимума в температурной зависимости магнитной восприимчивости в область низких температур по мере возрастания содержания Sb_2Te_3 в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ указывает на изменение при этом величины энергетических зазоров между экстремумами легких и тяжелых носителей заряда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольцман Б. М., Кудинов В. А., Смирнов И. А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320 с.
2. Житинская М. К., Немов С. А., Иванова Л. Д. Эффекты Нернста — Эттингсгаузена, Зеебека и Холла в монокристаллах Sb_2Te_3 // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 41–47.
3. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В. Термоэлектрические свойства монокристаллов твердых растворов системы $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в области температур 100–700 К // Неорг. матер. 2000. Т. 36. № 7. С. 810–816.
4. Макарова Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 6. С. 641–664.
5. Степанов Н. П., Калашиников А. А. Особенности спектров отражения монокристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ в области плазменных эффектов // ФТП. 2010. Т. 44. В. 9. С. 1165–169.
6. Степанов Н. П., Гильфанов А. К., Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В. Магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ // ФТП. 2008. Т. 42. № 4. С. 410–414.
7. Vuot E. A., McClure J. W. Theory of Diamagnetism of Bismuth // Phys. Rev. 1972. V. B 6. № 12. P. 4525–4533.
8. Kul'bachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kytin V. G., et al. Influence of Silver on the Galvanomagnetic Properties and Energy Spectrum of Mixed $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Crystals // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2000. V. 90, No. 6. P. 1081–1088.
9. Mansfield R. The magnetic susceptibility of bismuth telluride // Proc. Phys. Soc. 1960. No 74. P. 599–603.
10. Wehrli L. Die Magnetische Suszeptibilitat von Bi und Bi-Sb-Legirungen // Phys. Kondens. Materie. 1968. Bd. 8. № 2. P. 87–128.

REFERENCES

1. Gol'tsman B. M., Kudinov V. A., Smirnov I. A. Poluprovodnikovye termojelektricheskie materialy na osnove Bi_2Te_3 . M.: Nauka, 1972. 320 s.
2. Zhitinskaja M. K., Nemov S. A., Ivanova L. D. Effekty Nernsta — Ettingsgauzena, Zeebeka i Holla v monokristallah Sb_2Te_3 // FTT. 2002. T. 44. № 1. S. 41–47.

3. *Ivanova L. D., Granatkina Ju. V.* Termoelektricheskie svojstva monokristallov tverdyh rastvorov sistemy $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ v oblasti temperatur 100–700 K // *Neorg. mater.* 2000. T. 36. № 7. S. 810–816.
4. *Makarova T. L.* Magnitnye svojstva uglerodnyh struktur // *Fizika i tehnika poluprovodnikov.* 2004. T. 38. № 6. S. 641–664.
5. *Stepanov N. P., Kalashnikov A. A.* Osobennosti spektrov otrazhenija monokristallov tverdyh rastvorov $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ v oblasti plazmennyyeffektov // *FTP.* 2010. T. 44. V. 9. S. 1165–1169.
6. *Stepanov N. P., Gil'fanov A. K., Ivanova L. D., Granatkina Ju. V.* Magnitnaja vospriimchivost' tverdyh rastvorov $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ // *FTP.* 2008, T. 42. № 4. S. 410–414.
7. *Buot E. A., McClure J. W.* Theory of Diamagnetism of Bismuth // *Phys. Rev.* 1972. V. B 6. № 12. P. 4525–4533.
8. *Kul'bachinskii V. A., Kaminskii A. Yu., Kytin V. G., et al.* Influence of Silver on the Galvanomagnetic Properties and Energy Spectrum of Mixed $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Crystals // *Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 2000. V. 90. No. 6. P. 1081–1088.
9. *Mansfield R.* The magnetic susceptibility of bismuth telluride // *Proc. Phys. Soc.* 1960. No. 74. P. 599–603.
10. *Wehrli L.* Die Magnetische Suszeptibilitat von Bi und Bi-Sb-Legirunger // *Phys. Kondens. Materie.* 1968. Bd. 8. № 2. P. 87–128.

Е. В. Барабанова, К. М. Заборовский, Е. М. Посадова, Р. А. Кастро

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ЦТС

Исследована дисперсия диэлектрической проницаемости керамики ЦТС-19 в диапазоне частот 25–1 МГц. Показано влияние процентного содержания пор на диэлектрическую проницаемость и удельную проводимость.

Ключевые слова: пористая керамика, пьезокерамика, диэлектрическая проницаемость.

E. Barabanova, K. Zaborovski, E. Posadova, R. Castro

Porosity Impact on the Electrical Properties of PZT Ceramics

The dispersion dielectric permittivity PZT ceramics in the frequency range 25–1 MHz has been studied. The findings show the influence of the percentage content of the pores on the dielectric permittivity and conductivity.

Keywords: porous ceramics, piezoceramics, dielectric permittivity.

В настоящее время увеличивается распространение различных устройств на основе пьезоматериалов, особенно в качестве материалов для датчиков. Они востребованы в автомобильной промышленности и в бытовой электронике, имеют большие перспективы в медицине; в оборонной и в аэрокосмической промышленности. Рынок пьезоэлектрических материалов продолжает расти особенно быстро не только из-за высокой эффективности применения, но и из-за большего числа новых способов применения. Пьезоустройства используют как различные преобразователи, датчики, а также приводы и т. д. Поэтому актуальным является поиск новых пьезоматериалов и усовершенствование производства уже известных составов.

Сегнетопьезоэлектрическая керамика на основе перовскитных твердых растворов цирконата титаната свинца $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, носящих условное название ЦТС (за рубежом —